METHOD FOR PRODUCING A SLIP L'AYER-WHICH IS RESISTANT TO CORROSION AND OXIDATION

Patent number:

WO9942633

Publication date:

1999-08-26

Inventor:

WYDRA GERHARD (DE); COSACK THOMAS (DE);

HINREINER WOLFGANG (DE)

Applicant:

MOTOREN TURBINEN UNION (DE): WYDRA

GERHARD (DE); COSACK THOMAS (DE); HINREINER

WOLFGANG (DE)

Classification:

- international:

C23C10/30; C23C10/00; (IPC1-7): C23C10/30

- european:

C23C10/30

Application number: WO1999DE00476 19990222 Priority number(s): DE19981007636 19980223

Also published as:

EP1060282 (A1) US6440499 (B1)

EP1060282 (B1) ES2175956T (T3

DE19807636 (C

Cited documents:

US3741791 US3883944 WO8500305

FR618485 GB1318609

more >>

Report a data error he

Abstract of WO9942633

The invention relates to a method for producing a slip layer which is resistant to corrosion and oxidation comprising the following steps: a) producing a slip material by mixing a binding agent solution with a starting powder containing AI or Cr and with an addition powder containing at least one element from AI, Pt, Pd or Si, whereby the addition powder does not contain AI when using a starting powder that is exclusively comprised of AI; b) depositing the slip material on a component; c) hardening the slip layer at temperatures ranging from room temperature to 450 DEG C, and d) heat treating in order to inwardly diffuse the slip layer into the component at temperatures ranging from 750 DEG C to 1250 DEG C.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationale ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: WO 99/42633 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1 C23C 10/30 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. August 1999 (26.08.99) (81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, PCT/DE99/00476 (21) Internationales Aktenzeichen: CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). (22) Internationales Anmeldedatum: 22. Februar 1999 (22.02.99) Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: Mit internationalem Recherchenbericht. 198 07 636.3 23. Februar 1998 (23.02.98) DE Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): MTU MOeintreffen. TOREN- UND TURBINEN-UNION MÜNCHEN GMBH [DE/DE]; Postfach 50 06 40, D-80976 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WYDRA, Gerhard [DE/DE]; Quidenusweg 8, D-85764 Oberschleißheim (DE). CO-SACK, Thomas [DE/DE]; Dorfstrasse 64, D-82024 Taufkirchen (DE). HINREINER, Wolfgang [DE/DE]; Achalmstrasse 1, D-73235 Weilheim (DE).

- (54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SLIP LAYER WHICH IS RESISTANT TO CORROSION AND OXIDATION
- (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM HERSTELLEN EINER KORROSIONS- UND OXIDATIONSBESTÄNDIGEN SCHLICKER-**SCHICHT**

(57) Abstract

The invention relates to a method for producing a slip layer which is resistant to corrosion and oxidation comprising the following steps: a) producing a slip material by mixing a binding agent solution with a starting powder containing Al or Cr and with an addition powder containing at least one element from Al, Pt, Pd or Si, whereby the addition powder does not contain Al when using a starting powder that is exclusively comprised of Al; b) depositing the slip material on a component; c) hardening the slip layer at temperatures ranging from room temperature to 450 °C, and d) heat treating in order to inwardly diffuse the slip layer into the component at temperatures ranging from 750 °C to 1250 °C.

(57) Zusammenfassung

Ein Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schlickerschicht, mit den Schritten: a) Herstellen eines Schlickerwerkstoffs durch Mischen von einer Bindemittel-Lösung mit einem Al oder Cr enthaltenden Ausgangspulver und einem wenigstens ein Element aus Al, Pt, Pd oder Si enthaltenen Zugabepulver, wobei das Zugabepulver bei einem ausschließlich Al enthaltenden Ausgangspulver kein Al umfaßt, b) Auftragen des Schlickerwerkstoffs auf ein Bauteil, c) Aushärten der Schlickerschicht bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 450 °C und d) Wärmebehandeln zum Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil bei Temperaturen von 750 °C bis 1250 °C.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
	AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
	AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
	AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
	AZ	Ascrbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
	BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
	BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
	BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
	BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
	BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ı	ВJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
l	BR	Brasilien	11.	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
ı	BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
ı	CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
1	CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	ŲΖ	Usbekistan
l	CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
	CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
l	CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
ĺ	CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
l	CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
l	CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
1	CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
l	DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
L	DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
l	EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/42633 PCT/DE99/00476

Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schlickerschicht

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schlickerschicht.

Beim Betrieb von Bauteilen bei hohen Temperaturen sind deren freien Oberflächen stark korrodierenden und oxidierenden Bedingungen ausgesetzt. Beim Einsatz in Gasturbinen können derartige Bauteile z.B. aus einer Superlegierung auf Nickel- oder Kobaldbasis bestehen. Zum Schutz vor Korrosion, Oxidation oder Erosion werden die Bauteile mit Schichten versehen, die aus Metallpulvern hergestellt werden.

10

15

20

25

30

Bei einem bekannten Verfahren zum Herstellen einer Korrosions- und Oxidationsschutzschicht wird zunächst ein Metallpulver durch Plasmaspritzen od. dgl. auf ein Bauteil aufgebracht. Anschließend wird die Schicht einer Alitierung ausgesetzt und abschließend aufgeglüht.

Nachteilig bei diesem Verfahren sind die vielen, verhältnismäßig aufwendigen und insbesondere im Hinblick auf das erforderliche Plasmaspritzen teuren Verfahren s-schritte.

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zum Herstellen einer Schlikkerschicht der eingangs beschriebenen Gattung zu schaffen, das möglichst einfach und kostengünstig durchzuführen ist.

Die Lösung der Erfindung ist erfindungsgemäß durch die Schritte gekennzeichnet:

- a) Herstellen eines Schlickerwerkstoffs durch Mischen von einer Bindemittel-Lösung mit einem AI oder Cr enthaltenden Ausgangspulver und einem wenigstens ein Element aus AI, Pt, Pd oder Si enthaltenen Zugabepulver, wobei das Zugabepulver bei einem ausschließlich AI enthaltenden Ausgang spulver kein AI umfaßt,
- b) Auftragen des Schlickerwerkstoffs auf ein Bauteil,

WO 99/42633 PCT/DE99/00476

- c) Aushärten der Schlickerschicht bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 450° C und
- d) Wärmebehandeln zum Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil durch eine Wärmebehandlung bei Temperaturen von 750° C bis 1250° C.

Ein Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß durch das Zumischen von Zugabepulver zum Ausgangspulver ein ähnlicher Effkt wie z.B. beim klassischen Alitieren plasmagespritzter Schichten auftritt, das verhältnismäßig teure Plasmaspritzen und der Alitierprozeß jedoch entfällt. Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich sowohl zur Herstellung von Schutzschichten auf Neu- als auch auf Reparaturteilen einsetzen.

5

10

15

20

30

Es hat sich gezeigt, daß durch Diffusionsvorgänge zwischen dem Ausgangs- und Zugabepulver bzw. -werkstoff die Korrosions-, Oxidations- und Erosionsbeständigkeit der Schlickerschicht deutlich verbessert wird.

In einer bevorzugten Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das Al oder Cr enthaltende Ausgangspulver aus MCrAlY und/oder NiAl und/oder NiCrAl und/oder Al und/oder Cr, so daß sich mit derartigen Metallpulvern Schichten mit guten Korrosionsschutzeigenschaften herstellen lassen.

Beim Einsatz von MCrAlY als Ausgangspulver umfaßt M bevorzugt wenigstens ein Element aus Ni, Co oder Fe.

Bevorzugt weist sowohl das Ausgangs- als auch das Zugabepulver eine Korngrößenverteilung von 5 bis 120 μm .

Der Schlickerwerkstoff wird bevorzugt mit einem Pinsel, einer Spritzpistole, durch Tauchen oder ein anderes geeignetes Verfahren auf das Bauteil aufgetragen, w odurch sich im Vergleich zum Plasmaspritzen deutliche Kostenvorteile erzielen lassen.

Bei einer zweckmäßigen Ausgestaltung des Verfahrens wird die Schlickerschicht etwa 2 Stunden lang wärmebehandelt, wobei dieses bevorzugt in einer Schutzgasatmosphäre, z.B. in Argon, oder im Vakuum durchgeführt werden kann.

5 Bevorzugt macht das Zugabepulver bis zu 35 Gew.-% des Gesamtgewichts aus Ausgangspulver und Zugabepulver aus.

Im folgenden wird die Erfindung anhand eines Beispiels näher erläutert.

Bei einer Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht das Ausgang spulver aus MCrAlY und das Zugabepulver aus Al. Bei dem MCrAlY steht das M für
eine Mischung aus Ni und Co. Zur Herstellung des Schlickerwerkstoffs werden 75
Gew.-% MCrAlY und 25 Gew.-% Al bezogen auf das Gesamtgewicht aus Ausgangsund Zugabepulver gemischt. Zugemischt wird ferner ein anorganisches Bindemittel
bzw. eine Bindemittel-Lösung, wie z.B. eine 30 %-ige Chromphosphat-Lösung.

Zur Herstellung der Schlickerschicht wird der so gemischte Schlickerwerkstoff auf ein Bauteil, das gegen Korrosion und Oxidation geschützt werden soll, wie z.B. eine Turbinenschaufel einer Gasturbine, mit einem Pinsel aufgetragen. Das Bauteil kann z.B. aus einer Superlegierung auf Nickel- und Kobaldbasis bestehen. Aufgrund des anorganischen Bindemittels erfolgt eine Aushärtung bei 350° C.

Abschließend wird die Schlickerschicht bei einer Temperatur von 1060° C wärmebehandelt, um ein Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil zu erreichen. Die Wärmebehandlung erfolgt 2 Stunden lang in einer Argonatmosphäre. Je nach Anwendungsfall könnte die Wärmebehandlung alternativ auch in Vakuum oder einer Normalatmosphäre erfolgen.

25

20

WO 99/42633

5

10

15

20

30

Patentansprüche -

- Verfahren zum Herstellen einer korrosions- und oxidationsbeständigen Schlickerschicht, gekennzeichnet durch die Schritte
 - a) Herstellen eines Schlickerwerkstoffs durch Mischen von einer Bindemittel-Lösung mit einem AI oder Cr enthaltenden Ausgangspulver und einem wenigstens ein Element aus AI,Pt,Pd oder Si umfassenden Zugabepulver, wobei das Zugabepulver bei einem ausschließlich AI enthaltenden Ausgang spulver kein AI umfaßt,
 - b) Auftragen des Schlickerwerkstoffs auf ein Bauteil,
 - c) Aushärten der Schlickerschicht bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 450° C und
 - d) Wärmebehandeln zum Eindiffundieren der Schlickerschicht in das Bauteil bei Temperaturen von 750° C bis 1250° C.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Al oder Cr enthaltende Ausgangspulver aus MCrAIY und/oder NiAl und/oder NiCrAI und/oder Al und/oder Cr besteht.
- 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangspulver aus MCrAlY besteht und M wenigstens ein Element aus Ni, Co oder Fe umfaßt.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch
 gekennzeichnet, daß die Pulver jeweils eine Korngrößenverteilung von 5 bis 120 µm aufweisen.
 - Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragen des Schlickerwerkstoffs mit einem Pinsel, einer Spritzpistole oder durch Tauchen erfolgt.
 - 6. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Schlickerwerkstoff auf ein Bauteil aus einer Superlegi erung auf Nickel- oder Kobaldbasis aufgetragen wird.

- 7. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Wärmebehandlung im Vakuum durchgeführt wird.
- 8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch geken nzeichnet, daß die Wärmebehandlung in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt wird.
- Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch g e kennzeichnet, daß die Wärmebehandlung über etwa 2 Stunden durchgeführt wird.
 - 10. Verfahren nach einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel organisch oder anorganisch ist.
- 15 11. Verfahren nach einem oder mehreren der vorherigen Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Zugabepulver bis zu 35 Gew.-% des Gesamtgewichts aus Ausgangs- und Zugabepulver ausmacht.

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. donal Application No PCT/DE 99/00476

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER C23C10/30	•	
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classific	ation and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classificat C23C	ion symbols)	
Documenta	ation searched other than minimum documentation to the extent that	such documents are included in the fields se	arched
Electronic d	data base consulted during the international search (name of data ba	ase and, where practical, search terms used	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re-	elevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 741 791 A (DOUGLAS H. MAXWE 26 June 1973	LL)	1-8,10, 11
	see column 2, line 49 - column 3 claims 1-3	, line 23;	
X	US 3 883 944 A (ROYAL E. DAVIS) 20 May 1975 see claims 1-8		1,5,8-10
х	WO 85 00305 A (INLAND STEEL COMP 31 January 1985 see page 37; claims 1-14	ANY)	1,10
X	FR 618 485 A (METALLISATOR BERLI AKTIEN-GESELLSCHAFT) 10 March 19 see page 1 - page 3		1,10
		-/	
X Fu	Inther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.
"A" docum	categories of cited documents: ment defining the general state of the art which is not sidered to be of particular relevance	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or th	the application but
"E" earlie	or document but published on or after the international g date	invention "X" document of particular relevance; the cannot be considered novel or canno	
"L" docum	ment which may throw doubts on priority claim(s) or th is cited to establish the publication date of another libon or other special reason (as specified)	involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the	ocument is taken alone claimed invention
"O" docui	Iment referring to an oral disclosure, use, exhibition or means means ment published prior to the international filing date but	cannot be considered to involve an in document is combined with one or in ments, such combination being obvic in the art.	ore other such docu- bus to a person skilled
later	r than the priority date claimed se actual completion of the international search	"&" document member of the same patent Date of mailing of the international se	
	8 July 1999	15/07/1999	
Name and	d mailing address of the ISA	Authorized officer	
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijewijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Flsen. D	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

inte .ional Application No PCT/DE 99/00476

	_	PCT/DE 99/00476		
C.(Continue	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 7910 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 79-19531B XP002108269 & SU 602 603 A (RIGA CIVIL AVIATION) , 13 March 1978 see abstract	1,10		
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 005, no. 164 (C-076), 21 October 1981 & JP 56 093869 A (NIPPON STEEL CORP), 29 July 1981 see abstract	1		
A	GB 1 318 609 A (DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE) 31 May 1973 see claims 1-16	1,5-8		
A	GB 1 210 026 A (DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE) 28 October 1970 see claims 1-8	1		
Α	FR 2 115 147 A (UNITED AIRCRAFT CORPORATION) 7 July 1972 see claims 1-14	1-3		
Α	WO 94 07004 A (ROLLS-ROYCE) 31 March 1994 see claims 39-42	1		
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 004, no. 101 (C-019), 19 July 1980 & JP 55 062158 A (KAWASAKI HEAVY IND LTD), 10 May 1980 see abstract	1,7,10		
X,P	US 5 795 659 A (MEHAR C. MEELU) 18 August 1998 see column 4, line 28 - column 5, line 12 see column 6, line 59 - line 62; claims 1-61	1-11		

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inti Jonal Application No
PCT/DE 99/00476

Patent document cited in search report		Publication date		atent family nember(s)	Publication date
US 3741791	Α	26-06-1973	NONE		<u> </u>
US 3883944	A	20-05-1975	US AU AU CA DE	3807030 A 476740 B 6398973 A 998578 A 2363830 A	30-04-1974 30-09-1976 03-07-1975 19-10-1976 04-07-1974
			FR GB JP SE	2212441 A 1419289 A 49097735 A 398131 B	26-07-1974 31-12-1975 17-09-1974 05-12-1977
WO 8500305	A	31-01-1985	US CA EP US US	4542048 A 1238825 A 0148938 A 4628004 A 4678717 A	17-09-1985 05-07-1988 24-07-1985 09-12-1986 07-07-1987
FR 618485	Α	10-03-1927	NONE		
GB 1318609	Α	31-05-1973	BE CH DE FR JP NL SE ZA	757636 A 552071 A 1955203 A 2071753 A 48034292 B 7015945 A 358419 B 7007104 A	01-04-1971 31-07-1974 13-05-1971 17-09-1971 20-10-1973 05-05-1971 30-07-1973 25-08-1971
GB 1210026	Α	28-10-1970	AT BE CH DE FR NL SE US	285277 B 736266 A 518376 A 1796175 A 2018097 A 6913933 A,B, 344766 B 3819338 A 3677789 A	27-10-1970 31-12-1969 31-01-1972 01-07-1971 29-05-1970 17-03-1970 02-05-1972 25-06-1974 18-07-1972
FR 2115147	Α	07-07-1972	CA GB US	951191 A 1362654 A 3720537 A	16-07-1974 07-08-1974 13-03-1973
.WO 9407004	Α	31-03-1994	EP JP US	0619856 A 8501351 T 5795659 A	19-10-1994 13-02-1996 18-08-1998
US 5795659	Α	18-08-1998	EP JP WO	0619856 A 8501351 T 9407004 A	19-10-1994 13-02-1996 31-03-1994